

JPAB

CLIPPEDIMAGE= JP407291817A

PUB-NO: JP407291817A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07291817 A

TITLE: COMPOSITE MATERIAL FOR DENTAL USE

PUBN-DATE: November 7, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YANAGASE, AKIRA

ISHITA, HITOSHI

WATANABE, HIROYUKI

MATSUMURA, HIROKO

INT-CL_(IPC): A61K006/00; A61K006/08

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a composite dental material composed of a composite material produced by dispersing colloidal silica having a specific particle diameter in a monofunctional (meth)acrylate and imparted with rigidity and abrasion resistance without deteriorating the excellent transparency, surface gloss and moldability of the base resin.

CONSTITUTION: This composite material for dental use is produced by carrying out the hydrolysis and polycondensation of at least one kind of silane compound of the formula $(R_1)_3SiR_2$ and $(R_1)_2SiR_2$ each is ether bond or a 1-10C hydrocarbon residue; R_3 is H, ether bond or a 1-10C hydrocarbon residue; (a) and (b) each is 0-3; (c) is 4-a-b and is 1-4) in the presence of a colloidal silica having an average particle diameter of 1-100nm, dispersing 1-300 pts.wt. of the produced silica-based polycondensate in 100 pts.wt. of a monofunctional (meth)acrylate adding a polymerization initiator to the dispersion and polymerizing the obtained composition. The produced material may further be incorporated with 1-400 pts.wt. of a (meth)acrylate (co)polymer. The material is especially useful e.g. as a resin for denture base, artificial tooth, etc.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

DID:

JP 07291817 A

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-291817

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) IntCl ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 6/00	D			
6/08	H			

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-107447

(22) 出願日 平成6年(1994)4月25日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 柳ヶ瀬 昭

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72) 発明者 位下 仁

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72) 発明者 渡辺 博之

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 吉沢 敏夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用複合材料

(57) 【要約】

【目的】 優れた透明性、剛性および耐摩耗性を有する
歯科用複合材料を開発する。

【構成】 (a) 単官能(メタ)アクリレートに、

(b) 平均粒子径が1~100nmであるコロイダルシリ
カの存在下で特定のシラン化合物を加水分解、縮重合
させて得られるシリカ系縮重合体を分散し、さらに、

(c) 重合開始剤を配合した組成物を重合せしめる。

【効果】 装着、違和感がなく、長期間にわたって優れ
た寸法安定性を有する義歯床、人工歯等を得ることがで
きる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 単官能(メタ)アクリレート100重量部に、(b) 平均粒子径が1~100nmであるコロイダルシリカの存在下で下記一般式(I)



(式中、 R^1 、 R^2 は、エーテル結合、エステル結合または炭素-炭素二重結合を有していてもよい炭素数1~10の炭化水素残基、 R^3 は、水素原子またはエーテル結合、エステル結合もしくは炭素-炭素二重結合を有していてもよい炭素数1~10の炭化水素残基、 a 、 b は0~3の整数、 c は4-a-bであって、1~4の整数を表わす。)で表わされる少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮重合させて得られるシリカ系縮重合体1~300重量部を分散し、さらに、(c) 重合開始剤を配合した組成物を重合せしめてなる歯科用複合材料。

【請求項2】 単官能(メタ)アクリレート(a)がメチルメタクリレートである請求項1記載の歯科用複合材料。

【請求項3】 (a) 成分、(b) 成分および(c) 成分からなる組成物100重量部に、さらに(d) 成分として(メタ)アクリレート系(共)重合体が1~400重量部配合されてなる請求項1記載の歯科用複合材料。

【請求項4】 (a) 成分、(b) 成分および(c) 成分からなる組成物の1~80重量%が部分的に重合しており、さらにそれらを重合させることにより得られる請求項1記載の歯科用複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は歯科用複合材料に関し、より詳しくは剛性および耐摩耗性に優れ、義歯床用レジン、人工歯等に有用な歯科用複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】一般に、(メタ)アクリレート系の材料はその優れた透明性、表面光沢および成形加工性に優れていることから歯科材料として広く用いられている。しかし、機械的強度に劣るため、例えば義歯床とした場合、床の厚みを薄くすることが出来ず、口腔内への装着時に異物感があるという問題があった。また、耐摩耗性に劣るため、摩耗により経時的に材料の寸法安定性が劣ってくるという問題があった。さらに、(メタ)アクリレート系材料は、例えばメチルメタクリレートでは重合収縮率が21%と大きく成形時の寸法安定性に劣っていた。

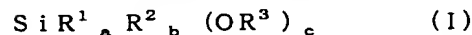
【0003】このような点を克服する試みの一つとして、無機物との複合化がこれまで多く検討されている。例えば、特開昭60-11505号公報においては、ビニルモノマーに特定の粒子系を有する球状の無機酸化物を配合させた後、重合させることにより耐摩耗性に優れた歯科用修復剤が得られることを開示している。しかし、この方法において用いる無機酸化物の粒子径が0.

1~10 μm であるために耐摩耗性は十分満足いくものではなく、摩耗面も粒子径に依存し粗造となってくるという問題があった。また、この方法によれば、無機酸化物の粒子径が0.1 μm より小さい場合にはモノマーと混合した際に粘度上昇が著しく、その硬化物は実用に供する材料となり得るものではなく、そのため無機酸化物の配合割合を高くできないという問題があった。

【0004】一方、コロイダルシリカを、シラン化合物を用いてラジカル重合性ビニル化合物に均一に分散させることにより、透明性と剛性に優れた複合体組成物が得られることが特開平5-209027号公報に開示されている。しかし、この方法はアクリル系樹脂に剛性および耐熱性を付与したシート材に関するものであり、具体的に、歯科材料にこれを用いることについては何ら開示されていない。また耐摩耗性に関しても何ら言及されていない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述した如き現状に鑑み、(メタ)アクリレート系材料が本来有する優れた透明性、表面光沢、成形加工性を損なうことなく、剛性および耐摩耗性が付与された(メタ)アクリレート系歯科用複合材料を得べく鋭意検討した結果、単官能(メタ)アクリレートに、特定の粒子径を有するコロイダルシリカを分散させた複合体が所期の目的を達成し得ることを見出し本発明に到達した。すなわち、本発明は、(a) 単官能(メタ)アクリレート100重量部に、(b) 平均粒子径が1~100nmであるコロイダルシリカの存在下で下記一般式(I)



(式中、 R^1 、 R^2 は、エーテル結合、エステル結合または炭素-炭素二重結合を有していてもよい炭素数1~10の炭化水素残基、 R^3 は、水素原子またはエーテル結合、エステル結合もしくは炭素-炭素二重結合を有していてもよい炭素数1~10の炭化水素残基、 a 、 b は0~3の整数、 c は4-a-bであって、1~4の整数を表わす。)で表わされる少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮重合させて得られるシリカ系縮重合体1~300重量部を分散し、さらに、(c) 重合開始剤を配合した組成物を重合せしめてなる歯科用複合材料にある。

【0006】本発明の特徴は、コロイダルシリカを用いることによって従来困難とされていた平均粒子径が0.1 μm より小さい領域にシリカを分散させることが可能となり、その結果、微粒子のシリカを配合することによる(メタ)アクリレート系材料への剛性および耐摩耗性の付与を可能とならしめたことにある。さらに、本発明の他の特徴は、コロイダルシリカの平均粒子径が1~100nmと極微粒子であるため(メタ)アクリレート系材料の有する優れた透明性、表面光沢をも発現せしめることができた点にある。

【0007】以下、本発明の歯科用複合材料に関して詳細に説明する。

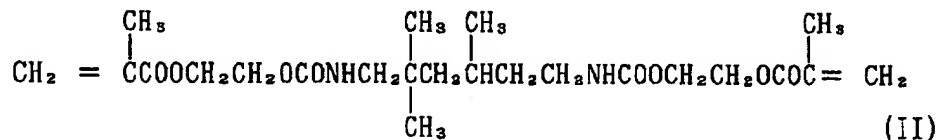
【0008】本発明に用いられる単官能（メタ）アクリレート（a）としては、公知の単官能（メタ）アクリレートが使用される。例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等が例示できる。これらは1種または2種以上を用いて使用することができる。好ましくは、メチルメタクリレートを50重量%以上含有する単官能（メタ）アクリレート混合物である。さらに、メチルメタクリレートを70重量%以上含有する場合には、得られた歯科用複合材料が破損などした場合に（メタ）アクリレート系の歯科用修復剤での修復が容易にできるために特に好ましい。

【0009】また、本発明においては単官能（メタ）ア

クリレート（a）に、単官能（メタ）アクリレートと共重合可能な多官能（メタ）アクリレートを必要に応じて配合することもできる。好ましくは一般に歯科材料として用いられる多官能（メタ）アクリレートが配合できる。具体的には、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールユニットが2～20のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、下記一般式（II）で示される化合物（以下、NF-201と略称する）。下記一般式（III）で示される化合物（以下、Bis-GMAと略称する。）、下記一般式（IV）で示される化合物（以下、Bis-MEPと略称する。）等を好ましい多官能（メタ）アクリレートとして例示できる。

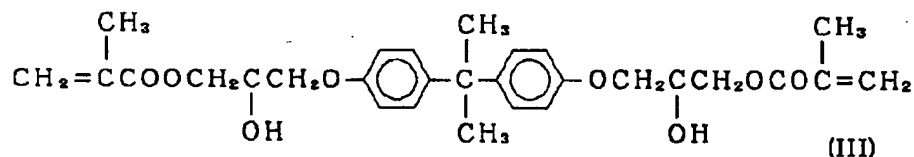
【0010】

【化1】



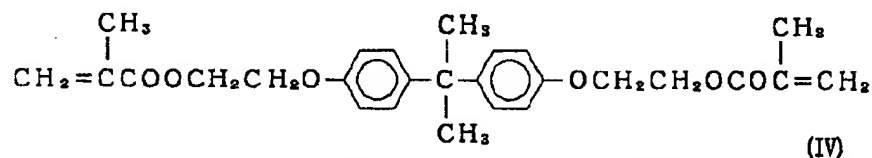
【0011】

【化2】



【0012】

【化3】



【0013】多官能（メタ）アクリレートは、単官能（メタ）アクリレート100重量部に対して、0～40重量部の範囲で配合でき、好ましくは0～25重量部の範囲である。多官能（メタ）アクリレートが40重量部より多いと、重合した際の重合収縮率が大きくなり、重合前後での重合物の寸法安定性が劣ってくるという問題が生じる。

【0014】本発明に用いられるシリカ系縮重合体（b）は、コロイダルシリカ分散系中で下記一般式（I）



（式中、R¹、R²は、エーテル結合、エステル結合または炭素-炭素二重結合を有していてもよい炭素数1～

10の炭化水素残基、R³は、水素原子またはエーテル結合、エステル結合もしくは炭素-炭素二重結合を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素残基、a、bは0～3の整数、cは4-a-bであって、1～4の整数を表わす。）で表わされるシラン化合物の1種以上を、そのOR³基の大部分を加水分解、縮重合させて得られる縮重合体であり、その外表面にはOR³基、またはOR³基とOH基とが存在する。したがって単官能（メタ）アクリレート中に分散する。

【0015】かかるシリカ系縮重合体（b）は、コロイダルシリカのみを単官能（メタ）アクリレート（a）に分散させようとした場合にゲル化してしまうようなシリカ濃度においても、（メタ）アクリレート中に均一に分

散することが可能となり、歯科用複合材料に目的とする物性を付与することが可能になる。

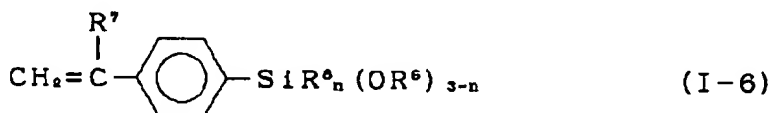
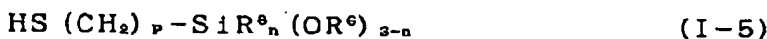
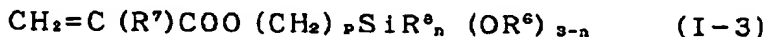
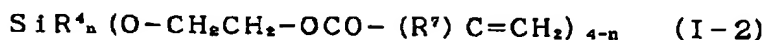
【0016】本発明において使用されるコロイダルシリカは、各種の市販品が使用できる。コロイダルシリカの好ましい粒子径は1～100nmである。コロイダルシリカの分散媒は特に限定されないが、通常、水、メタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、セロソルブ類、ジメチルアセトアミド等が使用される。特に

好ましい分散媒は、アルコール類、セロソルブ類および水である。

【0017】本発明で用いる前記一般式(I)で表されるシラン化合物の中でも、下記一般式(I-1)～(I-6)で表わされるシラン化合物を好ましいものとして挙げることができる。

【0018】

【化4】



【0019】(式中、 R^4 、 R^5 はエーテル結合またはエステル結合を有してもよい炭素数1～10の炭化水素残基、 R^6 は水素原子または炭素数1～10の炭化水素残基、 R^7 は水素原子またはメチル基、 R^8 は炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基、 a 、 b は0～3の整数、 c は4- a - b であって、1～4の整数、 n は0～2の整数、 p は1～6の整数を表す。)

【0020】前記一般式(I-1)で表わされるシラン化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メトキシエチルトリエトキシシラン、アセトキシエチルトリエトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シランおよびこれらの部分加水分解物が挙げられる。中でもテトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランが好ましい。

【0021】前記一般式(I-2)で表わされるシラン化合物としては、例えばテトラキス(アクリロキシエトキシ)シラン、テトラキス(メタクリロキシエトキシ)シラン、メチルトリス(アクリロキシエトキシ)シラン、メチルトリス(メタクリロキシエトキシ)シランが挙げられる。中でもテトラキス(アクリロキシエトキシ)

シ)シラン、テトラキス(メタクリロキシエトキシ)シランが好ましく、これらは例えばテトラクロロシランと3-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレートから合成される。

【0022】前記一般式(I-3)で表わされるシラン化合物としては、例えばβ-アクリロキシエチルジメトキシメチルシラン、γ-アクリロキシプロピルメトキシジメチルシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-メタクリロキシエチルジメトキシメチルシラン、γ-メタクリロキシプロピルメトキシジメチルシラン、γ-メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0023】前記一般式(I-4)で表わされるシラン化合物としては、例えばビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが挙げられる。

【0024】前記一般式(I-5)で表わされる化合物としては、例えばγ-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0025】前記一般式(I-6)で表わされる化合物としては、例えばp-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシランが挙げられる。

【0026】本発明において、前記一般式(I-1)～(I-6)で表わされるシラン化合物の好ましい使用方法として、以下の5態様が例示される。

【0027】第1の態様は、前記一般式(I-1)で表

わされるシラン化合物の1種以上を用いる態様である。前記一般式(I-1)において、 R^4 、 R^5 、 R^6 の炭素数が1~4の炭化水素残基であるシラン化合物を用いるのが好ましい。 R^4 、 R^5 、 R^6 の炭素数が4以下の炭化水素残基であると、立体的な障害が小さいため、加水分解、縮重合速度が速くなり、コロイダルシリカ粒子同士を結合させ、シリカ骨格を形成させることが容易となる。

【0028】第2の態様は、前記一般式(I-2)で表わされるシラン化合物の1種以上を用いる態様である。一般式(I-2)で表わされるシラン化合物を加水分解、縮重合した際、加水分解されずにシリカ系縮重合体(b)中に残ったアクリロキシエトキシ基またはメタクリロキシエトキシ基は、重合時に単官能(メタ)アクリレート(a)と共重合し、化学的に結合する。このため単官能(メタ)アクリレート(a)の重合体とシリカ系縮重合体(b)との界面の補強に寄与することとなる。また、加水分解されずに残ったアクリロキシエトキシ基またはメタクリロキシエトキシ基が単官能(メタ)アクリレート(a)との重合の際に、さらに縮重合のために脱離した場合でも、脱離基は単官能(メタ)アクリレート(a)と共重合するので揮発分とはならず、得られる複合材料は発泡、クラック、割れを生じない。

【0029】第3の態様は、前記一般式(I-1)で表わされるシラン化合物の1種以上と前記一般式(I-2)で表わされるシラン化合物の1種以上とを併用する態様である。これら2種のシラン化合物を併用した場合には、前述のそれぞれのシラン化合物を単独で使った場合の効果に加え、一般式(I-2)で表わされるシラン化合物が、そのケイ素原子の周りが立体的に込み合っているため加水分解されにくく、シリカ系縮重合体(b)を後述する重合操作まで安定に保つという効果が発揮される。

【0030】第4の態様は前記一般式(I-3)~(I-6)で表わされるシラン化合物の1種以上を用いる態様である。これらシラン化合物およびその加水分解生成物は、単官能(メタ)アクリレート(a)の重合時に共重合性単量体あるいは連鎖移動剤としても働くので、単官能(メタ)アクリレート(a)の重合体とシリカ系縮重合体(b)との界面の補強に寄与し、本発明の複合材料の物性を良好なものにする。

【0031】第5の態様は、前記一般式(I-1)で表わされるシラン化合物の1種以上と前記一般式(I-3)~(I-6)で表わされるシラン化合物の1種以上とを併用する態様である。これら2種のシラン化合物を併用した場合には、第1の態様で説明した一般式(I-1)で表わされるシラン化合物から生成するシリカ骨格中に一般式(I-3)~(I-6)で表わされるシラン化合物が共に組み込まれる形となるので、単官能(メタ)アクリレート(a)の重合体とシリカ系縮重合体

(b)との間に強固な縮合を生じさせ、得られる複合材料の物性を良好なものにする。

【0032】シラン化合物の加水分解、縮重合反応に際しては、反応系中に水を存在させることが必要である。反応系中における水の存在割合が反応速度に及ぼす影響は特に著しいものではないが、極端に少ない場合には加水分解が緩慢すぎて縮重合体が得られない。

【0033】シラン化合物の加水分解を行う際の触媒として、無機酸または有機酸を使用することが可能である。無機酸としては、例えば塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸等のハロゲン化水素酸や硫酸、硝酸、リン酸等が用いられる。有機酸としては、酢酸、シュウ酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

【0034】シラン化合物の加水分解反応系には、反応を温和に、かつ、均一に行うために溶媒を用いることができる。溶媒としては、反応物であるシランアルコールと水、触媒を相溶させ得るものが望ましい。かかる溶媒としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類を挙げることができる。これら溶媒は、前述したコロイダルシリカの分散媒をそのまま用いてもよいし、新たに必要量加えてもよい。溶媒の使用量は反応物を均一に溶解できる量であれば特に制限はないが、反応物の濃度が希薄になりすぎると、反応速度が著しく遅くなるおそれがある。シラン化合物の加水分解と縮重合反応は、室温~120℃程度の温度で30分~24時間の条件下で、好ましくは室温溶媒の沸点程度で1~10時間程度の条件下で行われる。

【0035】シリカ縮重合体(b)中のコロイダルシリカと、一般式(1)で表わされるシラン化合物の配合量は特に限定されないが、コロイダルシリカ固形分100重量部に対し、シラン化合物0.1~200重量部が好ましく、1~100重量部がより好ましい。

【0036】シラン化合物として一般式(I-1)で表わされる化合物の1種以上を用いる場合には、コロイダルシリカ固形分100重量部に対して、シラン化合物1~200重量部が好ましく、5~100重量部がより好ましい。

【0037】シラン化合物として一般式(I-2)で表わされる化合物の1種以上を用いる場合には、コロイダルシリカ固形分100重量部に対して、シラン化合物1~200重量部が好ましく、5~100重量部がより好ましい。

【0038】シラン化合物として一般式(I-1)で表わされる化合物の1種以上と一般式(I-2)で表わされる化合物の1種以上とを併用する場合には、コロイダルシリカ固形分100重量部に対し、一般式(I-1)で表わされるシラン化合物は1~200重量部が好ましく、5~100重量部がより好ましく、一般式(I-

2) で表わされるシラン化合物は0.1~200重量部が好ましく、1~100重量部がより好ましい。

【0039】シラン化合物として一般式(I-3)~(I-6)で表わされる化合物の1種以上を用いる場合には、コロイダルシリカ固形分100重量部に対し、シラン化合物1~200重量部が好ましく、5~100重量部がより好ましい。

【0040】シラン化合物として一般式(I-1)で表わされる化合物の1種以上と一般式(I-3)~(I-6)で表わされる化合物の1種以上とを併用する場合には、コロイダルシリカ固形分100重量部に対し、一般式(I-1)で表わされるシラン化合物は1~200重量部が好ましく、5~100重量部がより好ましく、一般式(I-3)~(I-6)で表わされるシラン化合物は0.1~200重量部が好ましく、1~100重量部がより好ましい。

【0041】本発明の歯科用複合材料は、コロイダルシリカの分散系中でシラン化合物を加水分解、縮重合させて得られたシリカ系縮重合体(b)と単官能(メタ)アクリレート(a)の重合体を配合している。単官能(メタ)アクリレート(a)とシリカ系縮重合体(b)との配合比率は、(a)100重量部に対し、(b)1~300重量部の範囲内で用いることが好ましく、さらには(a)100重量部に対し、(b)5~200重量部の範囲で用いることがより好ましい。シリカ系縮重合体(b)が5~200重量部の場合に、本発明の目的とする物性が十分発現する。

【0042】シリカ系縮重合体(b)を単官能(メタ)アクリレート(a)に分散させる方法は、特に限定されるものではないが、例えば、コロイダルシリカの分散液にシラン化合物および必要ならば水や触媒を混合し、前述した反応条件で反応させ、この反応後の液中に単官能(メタ)アクリレート(a)を混合し、次いでコロイダルシリカの分散媒およびシラン化合物の加水分解反応で生成した揮発分を除去する方法が特に好ましい。

【0043】本発明の成分(c)として用いられる重合開始剤は、歯科用複合部材としての目的に適した重合形式に応じて任意に選択される。熱重合の場合には、各種の過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)等のアゾ化合物等を用いて鋳込み重合法等の塊状重合や懸濁重合に供することができる。特に懸濁重合では、コロイダルシリカが均一に分散したポリマービーズが得られる。可視光や紫外線による光重合の場合には、ベンゾフェノン類、ベンゾインアルキルエーテル類、アントラキノン類、チオキサントン類、アシルホスフィンオキサイド類および α -ジケトン類等を用いることができる。また、光重合の場合には、第3級アミン等

の還元剤を併用してもよい。重合開始剤(c)の通常の添加量は、成分(a)100重量部に対して、0.01~10重量部の範囲が好ましい。

【0044】本発明の複合材料は、前述の単官能(メタ)アクリレート(a)とシリカ系縮重合体(b)と重合開始剤(c)とを所望の状態に混合して同時に重合させることにより複合化することが好ましい。その際に前述の(a)~(c)成分に、さらに(d)成分として(メタ)アクリレート系(共)重合体を配合したものを重合して目的とする複合材料を得ることも好ましい。

(メタ)アクリレート系(共)重合体(d)の配合割合は(メタ)アクリレート系(共)重合体の組成等により適宜選択され、(a)~(c)成分の混合物100重量部に対し、(d)成分を1~400重量部の割合で配合できる。この(メタ)アクリレート系(共)重合体

(d)を配合することによって、重合前後の重合収縮率をさらに低減することが可能となる。

【0045】本発明に用いられる(メタ)アクリレート系(共)重合体(d)は、公知の(メタ)アクリレート系単量体を重合することによって得られる。重合する方法は特に限定されないが、各種過酸化物、アゾ化合物を用いた懸濁重合や塊状重合等がある。これら(メタ)アクリレート系(共)重合体(d)は平均粒子径1~500 μm の粉体であることが好ましく、(a)~(c)成分への配合性の点から10~200 μm が最適である。特に塊状重合により得られた重合体は粉碎機により必要な粒子径に粉碎して用いるのが好ましい。

【0046】(メタ)アクリレート系(共)重合体(d)は、目的の複合材料に応じて適宜選択される。すなわち、本発明に用いられる(メタ)アクリレート系(共)重合体(d)は、その1成分が(メタ)アクリロキシ基を分子中に1個を有する単官能(メタ)アクリレートである共重合体であることが好ましい。(メタ)アクリロキシ基を分子内に1個を有する単官能(メタ)アクリレートとして、具体的にはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等が例示できる。好ましくはメチルメタクリレート単位を50重量%以上有する共重合体であり、さらに好ましくはメチルメタクリレート単位を70重量%以上の有する共重合体である。前記1成分と組み合わせる用いられる共重合可能な不飽和モノマーとしては、単官能不飽和モノマーおよび多官能不飽和モノマーである。単官能不飽和モノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、グリシジルメタクリ

レート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等を例示できるが、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートおよび2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートを好ましいモノマーの例として挙げることができる。

【0047】多官能不飽和モノマーとしては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールユニットが2～20のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、NF-201, Bis-GMA, Bis-MEPPを具体的に好ましいものとして示すことができる。

【0048】また、本発明の複合材料は、前述の単官能（メタ）アクリレート（a）とシリカ系縮重合体（b）と重合開始剤（c）とを所望の状態に混合して同時に重合させて得られるが、その際にこれら混合物の一部が部分的に重合しているものを製造し、次いで、それを重合させて複合材料を得る方法も好ましい。部分重合体は（a）～（c）成分からなる組成物の1～80重量%の割合で組成物中に含まれる。混合物の一部が部分的に重合していることにより、混合物の粘度が上昇する。これにより成型への充填に際する混合物の取扱いが容易となる。また、部分重合しているため、その後の重合を行った際に重合前後の重合収縮率がさらに低く抑えられる。

【0049】（a）～（c）成分の混合物の一部が部分的に重合している混合物を得る方法はとくに限定されないが、単官能（メタ）アクリレート（a）を構成する成分の1成分あるいは複数成分の部分重合体と残る（a）成分と（b）および（c）成分を混合する方法、（a）および（b）成分の混合物を沸点熟成等の方法で重合させた後、さらに（c）成分の混合物を条件選択することにより所望の重合率で反応を停止させ、部分的に重合した混合物を得る方法等が挙げられる。

【0050】さらに、本発明の歯科複合材料においては、材料としての目的に応じて無機フィラーを配合することもできる。また、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で顔料、着色剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、離型剤等の添加剤を混合して用いることもできる。

【0051】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。例中の「部」は「重量部」を示す。

【0052】参考例1 シリカ分散溶液の製造；

イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ（シリカ含量30重量%、平均粒子径15nm、触媒化成工業（株）製、商品名OSCAL-1432）200部にトリメチルメトキシシラン5.2部、0.01規定の塩酸水溶液5.0部を加え、50℃に昇温した。1時間後、メチルメタクリレート（以下、MMAと略記する。）を加え、ロータリーエバポレーターで減圧下40℃で揮発分を留去しながらMMAを揮発分の留去と同じ速度で加え、最後に溶媒をMMAで完全に置換し、濃縮し全量を120部としてシリカ分散溶液（以下SM-1と略記する。）を得た。これをつぼで焼成した後の灰分から算出した固形分（SiO₂分）は50重量%であった。

【0053】参考例2 シリカ分散溶液の製造；

水分散型コロイダルシリカ（シリカ含有20重量%、日産化学工業（株）製、平均粒子径45nm、商品名スノーテックス-0）300部にイソプロピルアルコール300部を加えた。ロータリーエバポレーターで減圧下50℃で揮発分を留去しながらイソプロピルアルコールを揮発分の留去と同じ速度で加え、最後の溶媒をイソプロピルアルコールで完全に置換し、濃縮して全量を200部とした。γ-メタクリロキシプロピルトリメチルメトキシシラン5.0部、0.01規定塩酸水溶液2.5部を加え、ロータリーエバポレーターで減圧下40℃で揮発分を留去しながらMMAを揮発分の留去と同じ速度で加え、最後に溶媒をMMAで完全に置換し、全量を200部とした。さらに2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部を添加し、シリカ分散溶液（以下、SM-2と略記する。）を得た。これをつぼ中で焼成した後の灰分から算出した固形分（SiO₂分）は28重量%であった。

【0054】実施例1

FRPフラスコの中央部に石膏製の73mm×50mm×4mmの直方体の陰型を置き成型型とした。参考例1で得られたシリカ分散溶液SM-1 30部に重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルパレロニトリル）0.03部を溶解したものを成型型に充填し、50℃温水中、4kg/cm²加圧下で1時間予備重合を行い、その後100℃に保たれた温水中で1時間重合した。次いで20分間空冷した後、重合硬化物を取り出して70mm×12mm×3mmの大きさに切断、研磨した。透明性を積分球式ヘイズメーター（日本精密光学製、SEP-H-SS）を使用してASTMD1003に準じて測定したところ、全光線透過率は93%であった。また、ASTMD790に準じて曲げ試験を行った結果、曲げ弾性係数は72000kg/cm²であった。さらに重合硬化物について、歯科で汎用な評価方法である歯ブラシ摩耗試験（条件：ブラシは「ブロスベック」（ジーシー（株）製）、荷重100gr、水中5万回ストローク）を実施し、摩耗深さを測定したところ5μmの耐摩耗性を示した。また摩耗面の光沢度（村上

色彩技術研究所製、デジタル光度計GM-3Dを用い、ハロゲン光源（6V、20W）、測定角度60°で測定した。）は67%の良好な値を示した。

【0055】実施例2

参考例1で得られたシリカ分散溶液SM-1にかえて参考例2で得られたシリカ分散溶液SM-2 15部を用いた以外は実施例1と同様に重合を行い、重合硬化物を得た。重合硬化物の全光線透過率は93%であり、曲げ弾性係数は50100kg/cm²であった。さらに重合硬化物について、歯ブラシ摩耗試験を実施し、摩耗深さを測定したところ、8μmの耐摩耗性を示した。また摩耗面の光沢度を測定したところ、60%の良好な値を示した。

【0056】実施例3

FRPフラスコの中央部に石膏製の73mm×50mm×4mmの直方体の陰型を置き成型型とした。参考例1で得られたシリカ分散溶液SM-1 9部、MMA6部とPMMA粒子（三菱レイヨン（株）製、商品名；アクリコンC、平均粒子径70μm、過酸化ベンゾイル1重

量%含有、以下、F-1と略記する。）15部を混合し、餅状になったものを陰型中に隙間ができないように充填した。このフラスコを70℃に保たれた蒸気乾燥機中に入れ30分間予備重合を行い、その後100℃に保たれた蒸気乾燥機中で1時間重合した。次いで20分間空冷した後、重合硬化物を取り出して70mm×12mm×4mmの大きさに切断、研磨した。硬化物の全光線透過率は92%であり、曲げ弾性係数は38600kg/cm²であった。さらに重合硬化物について、歯ブラシ摩耗試験を実施し、摩耗深さを測定したところ、8μmの耐摩耗性を示した。また摩耗面の光沢度を測定したところ、58%であった。

【0057】実施例4～12

シリカ分散溶液SM-1とMMAの混合溶液にさらに表1に示した多官能（メタ）アクリレートを種々の割合で混合して用いた以外は実施例3と同様に重合を行い、重合硬化物を得た。組成および評価結果を表1に示した。

【0058】

【表1】

	組 成 (部)					評 価 結 果		
						曲げ弾性率 (kg/cm ²)	耐摩耗性 (μm)	光沢度 (%)
実施例4	SM-1 9	MMA 3.0	3 G 3	F-1 15		38300	8	62
〃 5	〃 9	〃 3.0	1 G 3	〃 15		38000	8	61
〃 6	〃 9	〃 4.5	1,3-BuDMA 1.5	〃 15		37100	8	58
〃 7	〃 9	〃 4.5	1,4-BuDMA 1.5	〃 15		36800	9	58
〃 8	〃 9	〃 5.3	TMPT 0.7	〃 15		40000	9	60
〃 9	〃 9	〃 5.3	NF-201 0.7	〃 15		37500	9	63
〃 10	〃 9	〃 5.3	Bis-GMA 0.7	〃 15		38000	9	60
〃 11	〃 9	〃 5.3	Bis-MEPP 0.7	〃 15		38000	9	60
〃 12	〃 9	〃 5.3	TMPTA 0.7	〃 15		38200	8	63

表中の略記号

3G；トリエチレングリコールジメタクリレート
 1G；エチレングリコールジメタクリレート
 1,3BuDMA；1,3-ブタンジオールジメタクリレート
 1,4BuDMA；1,4-ブタンジオールジメタクリレート
 TMPT；トリメチロールプロパントリメタクリレート
 TMPTA；トリメチロールプロパントリアクリレート
 NF-201；一般式(II)のメタクリレート
 Bis-GMA；一般式(III)のメタクリレート
 Bis-MEPP；一般式(IV)のメタクリレート
 F-1；PMMA粒子（三菱レイヨン（株）製、アクリコンAC）

【0059】実施例13

PMMA粒子F-1にかえてメタクリレート系共重合体（三菱レイヨン（株）製、商品名VHSK、平均粒子径120μm）15部を用い、さらに重合開始剤として過酸化ベンゾイル（以下、BPOと略記する。）0.1部を用いた以外は実施例3と同様に重合を行い、重合硬化物を得た。硬化物の全光線透過率は92%であり、曲げ弾性係数は38500kg/cm²であった。さらに重合硬化物について、歯ブラシ摩耗試験を実施し、摩耗深さを測定したところ、8μmの耐摩耗性を示した。また

摩耗面の光沢度は60%であった。

【0060】実施例14

PMMA粒子F-1にかえてメタクリレート系共重合体（三菱レイヨン（株）製、商品名BR-568、平均粒子径130μm）15部を用い、さらにBPO0.1部を用いた以外は実施例3と同様に重合を行い、重合硬化物を得た。重合硬化物の全光線透過率は91%であり、曲げ弾性係数は37900kg/cm²であった。さらにこの重合硬化物について歯ブラシ摩耗試験を実施し、摩耗深さを測定したところ9μmの耐摩耗性を示し、摩

耗面の光沢度は59%であった。

【0061】実施例15

参考例1で得られたシリカ分散溶液SM-1 100部に2, 2'-アゾビス(2, 4ジメチルバレロニトリル) 0.1部を溶解させた後、65℃において2時間、次いで130℃において2時間加熱しシリカ分散溶液を重合硬化させた。25℃における重合前の組成物の比重および重合硬化物の比重から求めた重合による体積収縮率は7.4%であった。また、得られた重合硬化物を凍結粉碎機により粉碎し、平均粒子径100 μ mのシリカの分散した重合体粉(以下、F-2と略記する。)を得た。さらにPMMA粒子F-1にかえてこの得られたシリカの分散した重合体粉F-2 15部とBPO 0.1部を用いた以外は実施例3と同様に重合を行い、重合硬化物を得た。重合硬化物の全光線透過率は89%であり、曲げ弾性係数は60000kg/cm²であった。さらにこの重合硬化物について、歯ブラシ摩耗試験を実施し、摩耗深さを測定したところ、6 μ mの耐摩耗性を示した。また摩耗面の光沢度は60%であった。

【0062】実施例16

参考例1で得られたシリカ分散溶液SM-1 100部、MMA150部、BPO 0.5部を500mlのセパラルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、攪拌数100rpm、内温65℃として重合を行った。30分後、氷冷により内温を下げ重合を停止させた。これによりMMA換算の重合率が20重量%の部分重合体を得た。この部分重合体50部にPBO 0.25部を溶解した後、減圧にして溶存空気を除去した。実施例1と同様にこの溶液をFRPフラスコに充填、重合し硬化物を得た。この重合硬化物の全光線透過率は90%であり、曲げ弾性係数は43000kg/cm²であった。さらに重合硬化物について、歯ブラシ摩耗試験を実施し、摩耗深さを測定したところ、7 μ mの耐摩耗性を示した。またこの摩耗面の光沢度は63%であった。また、得られた溶液を実施例15と同様の方法で重合硬化させて体積収縮率を測定したところ体積収縮率は11.5%であった。

【0063】実施例17

参考例1で得られたシリカ分散溶液SM-1 100部に、予め予備重合を行い重合率20重量%としたMMAの部分重合体100部を混合し、部分重合体を10重量%含有した溶液を得た。この部分重合体50部にPBO 0.25部を溶解した後、減圧にして溶存空気を除去した。実施例1と同様にこの溶液をFRPフラスコに充填、重合し重合硬化物を得た。重合硬化物の全光線透過率は、90%であり、曲げ弾性係数は45000kg/cm²であった。さらにこの重合硬化物について歯ブラシ摩耗試験を実施し、摩耗深さを測定したところ、8m

mの耐摩耗性を示した。また摩耗面の光沢度は60%であった。また得られた溶液を実施例15と同様の方法で重合硬化させて体積収縮率を測定したところ体積収縮率は11%であった。

【0064】実施例18

参考例1で得られたシリカ分散液SM-1 30部に2, 4, 6-トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド0.3部を溶解させた後、溶存空気を除去し、ガスケットおよび2枚の強化ガラス(130mm×130mm)により形成され、予め厚さ3mmになるよう設定されたセル中に注いだ。その後、光重合装置(ウシオ電気(株)製、500W超高圧水銀ランプ)により、60分間光照射を行い、重合硬化物を得た。得られた重合硬化物について、歯ブラシ摩耗試験を実施し、摩耗深さを測定したところ、11 μ mの耐摩耗性を示した。また摩耗面の光沢度を測定したところ、53%であった。

【0065】比較例1

MMA15部とPMMA粒子F-1 15部を用いた以外は実施例1と同様にFRPフラスコに充填、重合し重合硬化物を得た。重合硬化物の全光線透過率は93%であり、曲げ弾性係数は32500kg/cm²であった。さらに重合硬化物について歯ブラシ摩耗試験を実施し、摩耗深さを測定したところ23 μ mの耐摩耗性を示した。また摩耗面の光沢度は63%であった。

【0066】比較例2

シリカ分散溶液SM-1にかえて、MMA100部を用いた以外は実施例15と同様の重合を行った。重合における体積収縮率は21.0%であった。

【0067】比較例3

シリカ微粉(平均粒子径40nm、日本アエロジル(株)製、商品名アエロジルOX-50)60部にトリメチルメトキシシラン5.2部を加えて乳鉢で混合した。その後、MMA140部を配合して、さらに乳鉢で混合攪拌し、シリカ分散溶液を得た。得られた溶液はシリカ微粉が高次凝集しているため分散性が不均質であった。このシリカ溶液15部とPMMA粒子F-1 15部を用いた以外は実施例3と同様にFRPフラスコに充填、重合し重合硬化物を得た。重合硬化物の全光線透過率は45%であり、曲げ弾性係数は36500kg/cm²であった。さらに重合硬化物について、歯ブラシ摩耗試験を実施し、摩耗深さを測定したところ15 μ mの耐摩耗性を示し、摩耗面の光沢度は51%であった。

【0068】

【発明の効果】以上述べた如き構成からなる本発明の歯科用複合材料は、優れた透明性、剛性および耐摩耗性を有し、例えば義歯床用レジン、人工歯等に極めて有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成6年9月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

【0053】参考例2 シリカ分散溶液の製造；

水分散型コロイダルシリカ（シリカ含有20重量%、日産化学工業（株）製、平均粒子径45nm、商品名スノーテックス-0）300部にイソプロピルアルコール300部を加えた。ロータリーエバポレーターで減圧下50℃で揮発分を留去しながらイソプロピルアルコールを揮発分の留去と同じ速度で加え、最後の溶媒をイソプロピルアルコールで完全に置換し、濃縮して全量を200部とした。γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5.0部、0.01規定塩酸水溶液2.5部を加え、ロータリーエバポレーターで減圧下40℃で揮発分を留去しながらMMAを揮発分の留去と同じ速度で加え、最後に溶媒をMMAで完全に置換し、全量を200部とした。さらに2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部を添加し、シリカ分散溶液（以下、SM-2と略記する。）を得た。これをつぼ中で焼成した後の灰分から算出した固形分（SiO₂分）は28重量%であった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】実施例3

FRPフラスコの中央部に石膏製の73mm×50mm×4mmの直方体の陰型を置き成型型とした。参考例1で得られたシリカ分散溶液SM-1 9部、MMA 6部とPMMA粒子（三菱レイヨン（株）製、商品名；アクリロンAC、平均粒子径70μm、過酸化ベンゾイル1重量%含有、以下、F-1と略記する。）15部を混合し、餅状になったものを陰型中に隙間ができないように充填した。このフラスコを70℃に保たれた蒸気乾燥機中に入れ30分間予備重合を行い、その後100℃に保たれた蒸気乾燥機中で1時間重合した。次いで20分間空冷した後、重合硬化物を取り出して70mm×12mm×4mmの大きさに切断、研磨した。硬化物の全光線透過率は92%であり、曲げ弾性係数は38600kg/cm²であった。さらに重合硬化物について、歯ブラシ摩耗試験を実施し、摩耗深さを測定したところ、8μmの耐摩耗性を示した。また摩耗面の光沢度を測定したところ、58%であった。

フロントページの続き

(72)発明者 松村 宏子

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内

T R A N S L A T I O N

Japan Patent Agency, Gazette for Unexamined Patents (JP,A)

Patent Application Disclosure: Kokai H7-291817 (1995)

Disclosure Date: November 7, 1995

Inventions: 1 (Total of 10 pages)

Request for Examination: Not Requested

DENTAL COMPOSITE MATERIAL

Application No.: H6-107447 (1994)

Application Date: April 24, 1994

Inventors: Akira YANAGASE; Jin ISHITA; Hiroyuki WATANABE

Applicant: Mitsubishi Rayon KK

Metropolitan Tokyo, Chuo-ku, Kyobashi, 2-3-19

[Title of Invention]

DENTAL COMPOSITE MATERIAL

[Objective]

The objective of this invention is to develop a dental composite material having excellent transparency, rigidity and abrasion resistance.

[Composition]

A silica condensation polymer (b) is dispersed in a single functional (metha) acrylate (a); a composition (c) (in which a polymerization starting agent has been combined) is also polymerized. The silica condensation polymer (b) is obtained by hydrolyzing and by condensation polymerizing a specific silica compound under the presence of a colloidal silica having an average particle diameter of 1 -100nm.

[Effect]

Dental plates and artificial teeth, etc. that have excellent installation ability and size stability for a long time with no feeling by the patient of ill fit.

[Claims]

[Claim 1]

A dental composite material that is formed by dispersing 1 - 300 parts by weight of a silica condensation polymer (b) to 100 parts by weight of single functional (metha) acrylate under the presence of a colloidal silica having an average particle diameter of 1 - 100nm and also by polymerizing a composition (c) which has combined a polymerization starting agent. The silica condensation polymer (b) is obtained by hydrolyzing and by condensation polymerizing at least one type of silica compound which is indicated by the following general formula: (I)



(In the formula, R^1 and R^2 are 1 - 10 carbons hydrocarbon residuals which can contain ether linkage, ester linkage or carbon-carbon double linkage. R^3 is 1 - 10 carbons hydrocarbon residual and can contain ether linkage, ester linkage or carbon-carbon double linkage. a and b are 0 - 3 integrals. c is 4 - a - b and is 1 - 4 integral).

[Claim 2]

The dental composite material mentioned in Claim 1 wherein the single functional (metha) acrylate (a) is a methyl methacrylate.

[Claim 3]

The dental composite material mentioned in Claim 1 wherein 1 - 400 parts by weight of (metha) acrylate (co) polymer are further

combined with 100 parts by weight of a composition which consists of components (a), (b) and (c).

[Claim 4]

The dental composite material mentioned in Claim 1 wherein 1 - 80% by weight of the composition consisting of components (a), (b) and (c) are partially polymerized and they are further polymerized.

[Specification]

[0001]

[Industrial Use Field]

This invention concerns a dental composite material. More specifically, it concerns a dental composite material (e.g., a material with excellent rigidity and abrasion resistance and a useful resin for dental plates and artificial teeth, etc.).

[0002]

[Prior Art Technology and Problems Resolved by the Invention]

Generally, (metha) acrylate material has excellent transparency, surface lustrousness and molding ability. As a result it is widely used as a dental material. However, it has poor mechanical strength. As a result, for example, when used for a dental plate, such a plate cannot be made thin enough. When it is installed, the patient has the feeling that there is a foreign substance feel in his mouth. It also has poor abrasion properties. As a result, material's stability as to size deteriorates due to such abrasion over time.

Moreover, the polymerization condensation rate of (metha)acrylate material (e.g., methyl methacrylate) is as large as 21% and it has poor size stability at the time of molding.

[0003]

There have been many studies as to compounds that would conquer these problems. For example, Japanese Kokai Patent Publication No. 60-011505 has published how to obtain a dental reconditioning agent with excellent abrasion resistance by polymerizing after a globular inorganic oxide having a specific grain system is combined with a vinyl monomer. However, the grain diameter of the inorganic oxide used in this method is 0.1 - 10 μ m. As a result the abrasion resistance is not sufficiently satisfied. In addition, the abrading surface depends on the grain diameter, so consequently a rough product results. According to this method, when the grain diameter of the organic compound is less than 0.1 μ m, viscosity greatly increases when it is mixed with a monomer. As a result, its hardened material may not become be practically usable. The combined proportion of inorganic oxide cannot therefore be too high.

[0004]

Japanese Kokai Patent Publication No. H5-209027 cites how to obtain a complex composition with excellent transparency and rigidity by evenly dispersing a colloidal silica to a radical polymerization vinyl compound by using a silane compound. However, this method concerns a sheet material which gives a

rigidity and thermal resistance to acryl resin. However, to be candid, there is no indication as to its use as dental material. Moreover, there no mention of abrasion resistance.

[0005]

[Means for Resolving Problems]

The inventors have considered all of the above and have studied how to obtain (metha) acrylate dental composite material which provides rigidity and abrasion resistance without negatively affecting excellent transparency, surface lustrousness and molding ability which are original properties of the (metha) acrylate material. The inventors then discovered how to achieve the objective complex which disperses a colloidal silica having a specific grain diameter to a single functional (metha) acrylate. More specifically, this invention is a dental composite material that is formed by dispersing 1 - 300 parts by weight of a silica condensation polymer (b) to 100 parts by weight of a single functional (metha) acrylate in the presence of a colloidal silica having an average particle diameter of 1 - 100nm and also by polymerizing a composition (c) which has combined a polymerization starting agent. The silica condensation polymer (b) is obtained by hydrolyzing and by condensation polymerizing at least one type of silane compound [which is indicated by the following general formula: (I)]



(In the formula, R^1 and R^2 are 1 - 10 carbons hydrocarbon residuals which can contain ether linkage, ester linkage or carbon-carbon double linkage. R^3 is 1 - 10 carbons hydrocarbon residual and can contain ether linkage, ester linkage or carbon-carbon double linkage. a, b are 0 - 3 integral. c is 4 - a - b and is 1 - 4 integral)] in the presence of a colloidal silica (b) having 1 - 100nm average grain diameter.

[0006]

A characteristic of this invention is that a silica can be dispersed in a region smaller than a average grain diameter of 0.1 (which has been difficult to achieve in the past) by using a colloidal silica. As a result, it is possible to give rigidity and abrasion resistance to the (metha) acrylate material. Another characteristic of this invention is that an excellent transparency and surface lustrousness of the (metha) acrylate material can be manifested because the average grain diameter of colloidal silica is extremely small at 1 - 100nm.

[0007]

Details of this invention's dental composite material are explained below.

[0008]

A commonly known single functional (metha) acrylate is usable as a single functional (metha) acrylate (1) [e.g., methyl (metha) acrylate, ethyl (metha) acrylate, propyl (metha) acrylate, butyl

(metha) acrylate, pentyl (metha) acrylate, hexyl (metha) acrylate, 2 - hydroxy ethyl (metha) acrylate, 2 - hydroxy propyl (metha) acrylate, glycidyl (metha) acrylate, etc.]. One kind or two or more kinds can be used. A single functional (metha) acrylate mixture containing more than 50% by weight of methyl methacrylate is preferred. When containing more than 70% by weight of methyl methacrylate, it is especially preferred because when the obtained dental composite material may be damaged, it is easily recoverable with a (metha) acrylate dental recovery agent.

[0009]

If needed, a copolymerable polyfunctional (metha) acrylate (which can be copolymerized with a single functional (metha) acrylate) can be combined with a single functional (metha) acrylate (1) in this invention. More preferably, a polyfunctional (metha) acrylate (which is commonly used as a dental material) can be combined. To be specific, ethylene glycol di (metha) acrylate, polyethylene glycol di (metha) acrylate with 2 - 20 ethylene glycol units, 1, 3 - butane diol di (metha) acrylate, 1, 4 - butane diol di (metha) acrylate, neopentyl glycol di (metha) acrylate, trimethylol propane tri (metha) acrylate, a compound indicated by the following general formula (II) (hereafter it shows as NH-201), a compound indicated by the following general formula (III) (heretofore it shows as Bis-GMA), a compound indicated by the following general formula (IV) (heretofore it shows as Bis-MEPP), etc. are all citable as a preferred

polyfunctional (metha) acrylate.

[0010]

[Chem. 1]

[0011]

[Chem. 2]

[0012]

[Chem. 3]

A polyfunctional (metha) acrylate can be combined within the range of 0 - 40 parts by weight to 100 parts by weight of a single functional (metha) acrylate. If the polyfunctional (metha) acrylate exceeds more than 40 parts by weight, the polymerization condensation rate at the polymerization becomes too great and the size stability of the polymer deteriorates before or after the polymerization.

[0014]

The silica condensation polymer (b) is a condensation polymer obtained by hydrolyzing and by condensation polymerizing at least one type of silane compound [which is indicated by the following general formula: (I)]



(In the formula, R^1 and R^2 are 1 - 10 carbons hydrocarbon residuals and can contain ether linkage, ester linkage or carbon-carbon double linkage. R^3 is 1 - 10 carbons hydrocarbon residual and can contain ether linkage, ester linkage or carbon-carbon double linkage. a and b are 0 - 3 integral. c is 4 - a - b and is 1 - 4

integral)] in a colloidal silica dispersion system. The OR^3 group or OR^3 group and OH group also exist at its external surface. Therefore, it disperses in a single functional (metha) acrylate.

[0015]

It is possible to evenly disperse such a silica condensation polymer (b) in a (metha) acrylate when the silica density is such which gelatinizea only when there is an attempt to disperse the colloidal silica in a single functional (metha) acrylate (a). Therefore, the objective properties can be given to a dental composite material.

[0016]

Various type of commercially available colloidal silica are usable as this invention's colloidal silica. The preferable grain diameter of the colloidal silica is 1 - 100nm. There is no particular restriction as to a dispersion medium of colloidal silica; commonly, however, water, methanol, alcohol (i.e., isopropyl alcohol, etc.), cellosolves*, and dimethyl acetamide, etc. are used. The especially preferred dispersion medium is alcohol, cellosolve and water.

[0017]

A silane compound indicated by the following general formula (I - 1) - (I - 6) are preferable among the the silane compounds indicated in the abovementioned general formula (I) used in this invention.

[0018]

[Chem. 4]

[0019]

(In the formula, R^4 , R^5 are 1 - 10 carbons hydrocarbon residuals that can contain ether linkage or ester linkage. R^6 is a hydrogen atom or 1 - 10 carbons hydrocarbon residual. R^7 is a

hydrogen atom or a methyl group. R^8 is a 1 - 3 carbons alkyl group or a phenyl group. A, b are 0 - 3 integral. c is a 4 - a - b and 1 - 4 integral. n is 0 - 2 integral. p is 1 - 6 integral.)

[0020]

A tetra methoxy silane, tetra ethoxy silane, tetra methoxy silane, tetra butoxy silane, methyl triethoxy silane, ethyl trimethoxy silane, ethyl triethoxy silane, phenyl trimethoxy silane, phenyl triethoxy silane, dimethyl dimethoxy silane, diphenyl dimethoxy silane, methyl ethyl diethoxy silane, methyl phenyl dimethoxy silane, trimethyl methoxy silane, trimethyl ethoxy silane, methoxy ethyl triethoxy silane, acetoxyl diethyl triethoxy silane, tetra acetoxyl silane, methyl triacetoxyl silane, tetrakis (2 - methoxy ethoxy) silane, and these partially hydrolyzed substances are all citable as the silane compound indicated by the general formula (I - 1). Among these, tetra ethoxy silane, tetramethoxy silane, trimethyl methoxy silane, dimethyl dimethoxy silane are preferred.

[0021]

A tetrakis (acryloxy ethoxy) silane, tetrakis (methacryloxy ethoxy) silane, methyl tris (acryloxy ethoxy) silane and methyl tris (methacryloxy ethoxy) silane are citable as the silane compound indicated in the general formula (I - 2). Among these, a tetrakis (acryloxy ethoxy) silane and tetrakis (methacryloxy ethoxy) silane are preferred. They are synthesized from tetra chloro silane and 3 - hydroxy ethyl acrylate or 2 - hydroxy ethyl

methacrylate.

[0022]

B-acryloxy ethyl dimethoxy methyl silane, r-acryloxy propyl methoxy di methyl silane, r-acryloxy propyl trimethoxy silane, B-methacryloxy propyl methoxy di methyl silane, r-methacryloxy propyl methoxy dimethyl silane, r-methacryloxy propyl di methoxy methyl silane, and r-methacryloxy propyl trimethoxy silane, etc. are all usable as the silane compound indicated in the general formula (I - 3).

[0023]

A vinyl methyl di methoxy silane, vinyl trimethoxy silane and vinyl triethoxy silane are citable as the compound indicated in the general formula (I - 4).

[0024]

r-mercapto propyl di methoxy methyl silane, r-mercapto propyl trimethoxy silane are citable as the compound indicated in the general formula (I - 5).

[0025]

p-vinyl phenyl methyl dimethoxy silane, and p-vinyl phenyl trimethoxy silane are citable as the compound indicated in the general formula (I - 6).

[0026]

In this invention, the following five modes are citable as the preferable methods of use of these silane compounds of the general formulas: (I -1) -)I - 6).

[0027]

The first mode is a mode using more than one silane compound indicated in the general formula (I - 1). In the general formula (I - 1), a silane compound which is a hydrocarbon residual having R^4 , R^5 and R^6 having 1 - 4 carbons is preferably used. If the hydrocarbon residual having less than 4 carbons R^4 , R^5 and R^6 , a three-dimensional obstacle is less possible. Therefore, hydrolysis and the condensation polymerization accelerates and each of the colloidal silica grains are consolidated. The formation of the silica framework is facilitated.

[0028]

The second mode is a mode using more than one type of silane compound indicated in the general formula (I - 2). When the silane compound indicated in the general formula (I - 2) is hydrolyzed and condensation polymerized, an acryloxy ethoxy group or methacryloxy ethoxy group (which has remained in the silica condensated polymer without hydrolyzing) copolymerized and chemically combined with a single functional (metha) acrylate (2) during the polymerization. Therefore, it contributes to the reinforcement of the interface between the polymer of the single functional (metha) acrylate (a) and the silica condensation polymer (b). A disconnected group also copolymerized with the single functional (metha) acrylate (a) even though the acryloxy ethoxy group or methacryloxy ethoxy group (which remained without hydrolyzing) disconnected because of further condensation

polymerization at the polymerization with the single functional (metha) acrylate (a). Therefore, it does not become a volatile component, and cracks and splits are not generated in the obtained composite material.

[0029]

The third mode is a mode that jointly uses one or more of the silane compound indicated in the general formula (I - 1) and one or more of the silane compound indicated in the general formula (I - 2). When these two types of silane compound are jointly used, the silane compound indicated in the general formula: (I - 2) is hard to hydrolyze because the periphery of its silicon atom's three dimensions engage with each other. As a result, in addition to the effect when singly using each of these silane compounds, it demonstrates the effect of maintaining stability until the polymerization operation of the silica condensation polymer (b).

[0030]

The fourth mode is a mode for using more than one type of silane compound indicated in the general formula: (I - 3) - (I - 6). These silane compounds and their hydrolyzed products work as a copolymerization monomer or a chain transfer agent at the polymerization of the single functional (metha) acrylate (a). Therefore, it contributes to the reinforcement of the interface between the polymer of the single functional (metha) acrylate (a) and the silica condensation polymer (b). Good properties are created for this invention's composite material.

[0031]

The fifth mode is a mode that jointly uses more than one type of silane compound indicated in the general formula: (I - a) and more than one type of silane compound indicated in the general formulas: (I - 3) - (I - 6). When jointly using these two types of silane compound, it becomes a form in which the silane compounds indicated in the general formulas: (I - 3) - (I - 6) are jointly assembled. Therefore, strong condensation is generated between the polymer of the single functional (metha) acrylate (a) and the silica condensation polymer (b). This creates good properties for the obtained composite material.

[0032]

The presence of water is necessary in a reaction system during the hydrolysis and condensation polymerization of a silane compound. The particular percentage of water presence in the reaction system does not greatly influence the reaction speed; however, if it is extremely small, a condensation polymer cannot be obtained because the hydrolysis is too slow.

[0033]

Both an inorganic or an organic acid are usable as the catalyst when the hydrolysis of the silane compound is conducted. For example, a halogenated hydracid (e.g., hydrochloric acid, hydrofluoric acid, hydrobromic acid, etc.), sulfuric acid, nitric acid and phosphoric acid, etc. all may be used as the inorganic acid. A formic acid, acetic acid, oxalic acid, acrylic acid metha

acrylic acid, etc. are all usable as the organic acid.

[0034]

A solvent is used for the hydrolysis reaction system of the silane compound in order to smoothly and evenly conduct the reaction. The preferred solvent is one which does dissolve a reactant silane alkoxide and water. For example, alcohols (e.g., water, methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, etc.) and ketone, (e.g., tetrahydrofuran, dioxane, etc.) are usable as the solvent. These solvents can use, as is, the dispersion medium of the colloidal silica or a necessary amount can be newly added. There is no particular restriction as to the amount of the solvent as long as the amount is able to dissolve the reactant. However, if the density of the reactant is too thin, the reaction speed may be extremely slow. The hydrolysis and condensation polymerization reaction of the silane compound are conducted conditions of 30 minutes to 24 hours at a room temperature up to 120°C, preferably 1 - 10 hours at the boiling point of room temperature solvent.

[0035]

There is no particular restriction as to the amount of the colloidal silica combined in the silica condensation polymer (b) and the silane compound indicated in the general formula: (1), but 0.1 - 200 parts by weight of silane compound (preferably 1 - 100 parts by weight) to 100 parts by weight of colloidal silica solid portion is appropriate.

[0036]

When using one or more compound indicated in the general formula: (I - 1) as the silane compound, 1 - 200 parts by weight of silane compound (preferably 5 - 100 parts by weight) to 100 parts by weight of colloidal silica solid portion are preferable.

[0037]

When using one or more compound indicated in the general formula: (I - 2) as the silane compound, 1 - 200 parts by weight (preferably 5 - 100 parts by weight) to the 100 parts by weight of colloidal silica solid portion are more preferable.

[0038]

When jointly using more than one compound indicated in the general formula: (I - 1) as the silane compound, 1 - 200 parts by weight (preferably 5 - 100 parts by weight) of silane compound indicated in the general formula: (I - 1) to 100 parts by weight of colloidal silica solid portion are more preferable, and 0.1 - 200 parts by weight of the silane compound indicated in the general formula: (I - 2) (more preferably 1 - 100 parts by weight) is preferred.

[0039]

When using more than one compound indicated in the general formulas: (I - 3) - (I - 6) as the silane compound, 1 - 200 parts by weight of silane compound (more preferably 5 - 100 parts by weight) to 100 parts by weight of the colloidal silica solid portion is preferred.

[0040]

When jointly using more than one compound indicated in the general formula: (I - 1) and more than one compound indicated in the general formulas: (I - 3) - (I - 6) as the silane compound, 1 - 200 parts by weight (more preferably 5 - 100 parts by weight) to 100 parts by weight of the colloidal silica solid portion are preferred. 1 - 200 parts by weight (more preferably 1 - 100 parts by weight) of the compound indicated in the general formulas: (I - 3) - (I - 6) are preferred.

[0041]

This invention's dental composite material is formed by combining the silica condensation polymer (b) (obtained by hydrolyzing and condensation polymerizing a silane compound) and the polymer of the single functional (metha) acrylate (2) in a colloidal silica dispersion system. The combining ratio of the single functional (metha) acrylate (a) and the silica condensation polymer (b) is preferably 1 - 300 parts by weight to 100 parts by weight of (a); 5 - 200 parts by weight of (b) to 100 parts by weight of (a) are more preferable. When the silica condensation polymer (b) is 5 - 200 parts by weight, the objective properties of this invention are sufficiently manifested.

[0042]

There is no particular restriction as to the method for dispersing the silica condensation polymer (b) to the single functional (metha) acrylate (a). However, the following method is especially preferred: a method which mixes a silane compound and,

if needed, water and solvent, with the dispersion solution of the colloidal silica and by reacting under the above explained reaction conditions, a volatile portion (formed at the hydrolysis reaction of the dispersion medium of the colloidal silica and silane compound) is then removed.

[0043]

The polymerization starting agent used as the component (c) of this invention is optionally selected according to the polymerization form and which suits the objective of the dental composite material. In a case of thermo polymerization, the various types of benzyl peroxide, peroxide (e.g., lauryl peroxide, etc.), and an azo compound [e.g., 2, 2' - azo bis (isobutylonitrile), 2, 2' - azo bis (2, 4 - dimethyl valeronitril), 2, 2' - azo bis (2, 4 - dimethyl - 4-methoxy valero nitrile), etc.] are used and can be offered for the block polymerization and suspension polymerization (e.g., casting polymerization, etc.). Especially the case for suspension polymerization, a polymer with evenly dispersed colloidal silica is obtained. A benzophenone, benzoin alkyl ether, anthraquinone, thioxanthone, acyl phosphine oxide and α - di ketone, etc. can be used in a case of optical polymerization by visible light or ultraviolet ray. With optical polymerization, a reduction agent (e.g., third amine, etc.) can also be jointly used. The common added amount of the polymerization starting agent (c) is preferably 0.01 - 10 parts by weight to 100 parts by weight of the

component (a).

[0044]

This invention's composite material is preferably compounded by mixing and simultaneously polymerizing the single functional (metha) acrylate (a) , silica condensation polymer (b) and polymerization starting agent (c). By so doing, the one [which has combined (metha) acrylate (c) polymer] as the component (d) is polymerized in these (a) - (c) components. It is then preferred to obtain the objective composite material. The portion of the (metha) acrylate (co) polymer (d) to be combined is optionally selected depending on the composition, etc. of (metha) acrylate (co) polymer. It can be combined 1 - 400 parts by weight of the component (d) to 100 parts by weight of mixture of the components (a) - (c). The polymerization contraction rate before/after polymerization can be further reduced by combining this (metha) acrylate (co) polymer (d).

[0045]

The (metha) acrylate (co) polymer (d) used in this invention is obtained by polymerizing commonly known (metha) acrylate monomer. There is no particular restriction as to the means to polymerize, but when a suspension polymerization or a block polymerization, etc. which use various peroxide, azo compound is used. An average grain diameter 1 - 500um of the (metha) acrylate (co) polymer (d) is preferred. However, from the standpoint of combining with the(a) - (c) components, 10 - 200 um is best.

A polymer [obtained by block polymerization] is preferably used by pulverizing to the necessary grain diameter by using a pulverizer.

[0046]

The (metha) acrylate (co) polymer (d) is optionally selected according to the objective composite material. More specifically, the (metha) acrylate (co) polymer (d) of this invention is preferred to be a copolymer [which is its 1 component as a single functional (metha) acrylate having one (metha) acrylate group in a molecule. For example, a methyl (metha) acrylate, ethyl (metha) acrylate, propyl (metha) acrylate, butyl (metha) acrylate, pentyl (metha) acrylate, 2 - hydroxy ethyl (metha) acrylate and glycidyle (metha) acrylate, etc. are used as the single functional (metha) acrylate having one (metha) acryloxy group in a molecule. It is also preferred to be a copolymer having more than 50% by weight. (more preferably, more than 70% by weight) of methyl methacrylate unit. There are a single functional unsaturation monomer and polyfunctional unsaturation monomer as the copolymerable unsaturation monomer used for combining the 1 component. A methyl (metha) acrylate, ethyl (metha) acrylate, propyl (metha) acrylate, butyl (metha) acrylate, pentyl (metha) acrylate, styrene, acrylonitrile, glycidyle methacrylate, benzile (metha) acrylate and 2 - hydroxy ethyl (metha) acrylate, etc. are all usable as the single functional unsaturation monomer. However, a methyl (metha) acrylate, ethyl (metha) acrylate, butyl (metha) acrylate, benzile (metha) acrylate and 2 - hydroxy ethyl (metha) acrylate are

citable as the preferable monomer example.

[0047]

An ethylene glycol di (metha) acrylate, polyethylene glycol di (metha) acrylate with 2 - 20 ethylene glycol unit, 1, 3 - butadiene diol di (metha) acrylate, 1, 4 - butadiene diol di (metha) acrylate, 1, 6 - hexane diol di (metha) acrylate, neopentyl glycol di (metha) acrylate, trimethylol propane tri (metha) acrylate, NF-201, Bis-GMA, Bis-MEPP are usable as a specifically preferred polyfunctional unsaturation monomer.

[0048]

The composite material of this invention is obtained by mixing the single functional (metha) acrylate (a), silica condensation polymer (b) and polymerization starting agent (c) to a desired condition and polymerizing them. However, a method [which obtains a composite material by first producing one (that has partially polymerized a portion of the mixture) and then by polymerizing it] is also a preferable method. The partial polymer is contained in the composition with 1 - 80% by weight of the composition consisting of the components (a) - (c). The viscosity of the mixture rises by partially polymerizing a portion of the mixture. By so doing, the handling of the mixture is facilitated when it is filled into a mold. The polymerization contraction rate before/after polymerization is also further controlled lower when a post polymerization is conducted because it has been partially polymerized.

[0049]

There is no particular restriction as to the method for obtaining a mixture which has partially polymerized a portion of the mixture of these components (a) - (c). However, usable is a method that mixes one component of the component [which forms the single functional (metha) acrylate (a)] or the component (a) [which remains with the partial polymer of a multiple number of components] and the components (b) and (c); also usable is a method that polymerizes the mixture of components (a) and (b) by means of boiling point maturing, etc. and stops the reaction at a desired polymerization rate by selecting the mixture condition of the component (c) and then obtains a partially polymerized mixture.

[0050]

According to the objective of this invention's dental composite material, an inorganic filler can be combined. If needed, additives (e.g., pigment, coloring agent, ultraviolet ray absorbing agent, thermo stabilizer, mold releasing agent, etc.) can also be mixed and used within a range that does not ruin the effect of this invention.

[0051]

[Examples]

This invention is specifically explained below with the accompanying Examples and Comparative Examples. However, this invention is not restricted only by these Examples. The word

"part" mentioned in the Examples indicates "parts by weight."

[0052]

Reference Example 1:

Manufacture of Silica Dispersion Solution:

5.2 parts of trimethyl methoxy silane and 5.0 parts of 0.01 regulation hydrochloric acid aqueous solution are added to 200 parts of isopropyl alcohol dispersion-type colloidal silica (30% by weight of silica content; 15nm average grain diameter; Catalyst Kasei Kogyo KK product; OSCAL-1432 trade name) and the temperature is raised to 50°C. After one hour, a methyl methacrylate (hereafter abbreviated as MMA) is added. While removing a volatile portion by rotary evaporator at 40°C under decreased pressure, the MMA is added at the same speed of the removal of the volatile portion. Finally, the solvent is completely replaced by the MMA and condensated. A silica dispersion solution (hereafter abbreviated as SM-1) is obtained with the total amount as 120 parts. The solid portion (SiO_2 portion) [calculated from an ash portion after the result is baked in a pot] is 50% by weight.

[0053]

Reference Example 2:

Manufacture of Silica Dispersion Solution:

300 parts of isopropyl alcohol are added to 300 parts of water-dispersion type colloidal silica [20% by weight silica content; Nissan Kagaku Kogyo KK product; Snowtex*-O (average grain diameter 45nm) trade name]. While removing a volatile portion by

a rotary evaporator at 50°C under decreased pressure, a isopropyl alcohol is added at the same speed as the removal of the volatile portion. The solvent is finally completely replaced with isopropyl alcohol and concentrated. The total weight is 200 parts. 5.0 parts of r - methacryloxy propyl trimethoxy silane and 2.5 parts of 0.01 regulation hydrochloric acid aqueous solution are added. While removing the volatile portion by a rotary evaporator at 40°C under decreased pressure, the MMA is added at the same speed of the removal of the volatile portion. Finally, the solvent is completely replaced with MMA. The total amount made is 200 parts. Further, 10 parts of 2 - hydroxy ethyl methacrylate are added, and a silica dispersion solution (hereafter abbreviated as SM-2) is obtained. The solid portion (SiO_2 portion) which is calculated from an ash portion after the result is baked in a pot is 28% by weight.

[0054]

Example 1:

An upright gypsum negative mold (73mm x 50mm x 4mm) is placed at the center section of a FRP flask and used as a molder. One [in which is dissolved 0.03 parts of 2, 2' - azo bis - (2, 4 - dimethyl valeronitrile), as a polymerization starting agent, in 30 parts of the silica dispersion solution SM-1 of Reference Example 1] is filled into the molder. A pre-polymerization is conducted for 1 hour in 50°C warm water under pressure of 4 kg/cm² and then polymerized one hour more in 100°C warm water. After it is air-

cooled for 20 minutes the polymerized hardened substance is removed and cut into a 70mm x 12mm x 3mm size and polished. When its transparency is measured by using an integrating sphere-type haze meter (Nippon Seimitsu Kogaku product: SEP-H-SS), the total light transparency rate is 93%. When a bending test is conducted according to ASTM D 790, the bend elastic coefficient is 72,000 kg/cm². Further, a toothbrush abrasion test [which is a common dental evaluation] of the polymerized hardened substance is conducted [under the following conditions: toothbrush of "Process Pec*"; G C Kk product; 100 gr load; 50,000 strokes]; the depth of abrasion is then measured. The abrasion resistance shows 5µm. The degree of lustrousness (Murakami Color Technic Research product) of the abraded surface is measured with a halogen light source (6V, 20W) and a 60° measurement angle by using a digital photometer GM-3D. It shows a good value of 67%.

[0055]

Example 2:

The same polymerization as in Example 1 is conducted except that 15 parts of the silica dispersion solution SM-2 of Reference Example 2 are used instead of the silica dispersion solution SM-1 of Reference Example 1. The polymerization hardened substance is obtained. The total light transparency rate of the result is 93%. The bend elastic coefficient is 50,1000 kg/cm². A toothbrush abrasion test of the result is also conducted and the depth of abrasion is measured; the abrasion resistance is 8µm. When the

degree of lustrousness of the abraded surface is measured, it shows a good value of 60%.

[0056]

A an upright gypsum negative mold (73mm x 50mm x 4mm) is placed at the center section of a FRP flask and used as a molder. Nine parts of the silica dispersion solution SM-1 of Reference Example 1, 6 parts of MMA and 15 parts of PMMA particulate [Mitsubishi Rayon KK product: Acrycon AC*, 70um average grain diameter; 1% benzyl peroxide content (hereafter abbreviated as F-1)] are mixed. The resultant rice-cake like substance is filled into a negative mold so as not to allow space. This flask is placed inside of a steam dryer having a constant 70°C temperature. A pre-polymerization is conducted for 30 minutes, then it is polymerized for 1 hour in a steam dryer having a constant 100°C temperature. After the result is air-cooled for 20 minutes, the polymerized hardened substance is removed and cut into a 70mm x 12mm x 4mm size and then polished. The total light transparency rate of the hardened substance is 92%. The bend elastic coefficient is 38,600 kg/cm². A toothbrush abrasion test of the polymerized hardened substance is also conducted. The depth of abrasion is measured. It shows an abrasion resistance of 8um. The degree of lustrousness of the abraded surface is 58%.

[0057]

Examples 4 - 12:

The same polymerization as in Example 3 is conducted except

that various proportions of polyfunctional (metha) acrylates shown in Table 1 are mixed with the mix-solution of the silica dispersion solution SM-1 and MMA. Polymerized hardened substances are obtained. The composition and evaluation results are shown in Table 1.

Table 1

- 1... composition (part)
- 2... evaluation results
- 3... example

4... bend elastic rate

5... abrasion resistance

6... degree of lustrousness

In the Table 1:

3G: triethylene glycol dimethacrylate

1G: ethylene glycol dimethacrylate

1.3BuDMA: 1,3 - butadiol di methacrylate

1, 4BuDMA: 1, 4 - butane diol di methacrylate

TMPT: trimethylol propane trimethyl acrylate

TMPTA: trimethylol propane tri acrylate

MF-201: methacrylate of general formula(II)

Bis-MEPP: methacrylate of general formula (III)

Bis-MEPP: methacrylate of general formula IV

F-1: PMMA particulate (Mitsubishi Rayon KK product; Acrycon* AC)

[0059]

Example 13:

The same polymerization as in Example 3 is conducted except that 15 parts of methacrylate copolymer are used (Mitsubishi Rayon kk product, "VHSK" trade name; 120um average grain diameter) instead of the PMMA particulate F-1; also 0.1 part of benzoyl peroxide (hereafter abbreviated as BPO) is used as the polymerization starting agent. A polymerized hardened substance is obtained. Its total transparency rate is 92%. The bend elastic coefficient is 38,500 kg/cm². A toothbrush abrasion test of the polymerized hardened substance is also conducted. The depth of

abrasion is measured. The abrasion resistance is 8um and the degree of lustrousness of the abraded surface is 60%.

[0060]

Example 14:

The same polymerization as in Example 3 is conducted except that 15 parts of methacrylate copolymer (Mitsubishi rayon product, "BR-568" trade name; 130um average grain diameter) are used instead of the PMMA particulate F-1; 0.1 part of BPO is also used. The polymerized hardened substance is obtained. The total light transparency of the result is 91%; the bend elastic coefficient is 37,900 kg/cm². A toothbrush abrasion test of the result is also conducted. The depth of abrasion is measured. It shows an abrasion resistance of 9 um. The degree of lustrousness of the abraded surface is 59%.

[0061]

Example 15:

After 0.1 part of 2, 2' -azo bis - (2, 4 dimethyl valeronitril) is dissolved in 100 parts of the silica dispersion solution SM-1 of Reference Example 1, it is heated for 2 hours at 65°C and 2 hours at 130°C, successively. The silica dispersion solution is polymerized and hardened. The volume contraction rate by the polymerization (which is obtained from the relative density of the composition before the polymerization at 25°C and the relative density of polymerized hardened substance) is 7.4%. The obtained polymerized hardened substance is crushed by a freeze

crusher and a polymer powder (hereafter abbreviated as F-2), which has dispersed a silica with an average grain diameter of 100 μm , is obtained. Moreover, the same polymerization as Example 3 is conducted except that 15 parts of the obtained silica dispersed polymer powder (F-2) and 0.1 part of the BPO are used instead of the PMMA particulate F-1. A polymerized hardened substance is obtained. The total light transparency rate of the polymerized hardened substance is 89%; the bend elastic coefficient is 60,000 kg/cm^2 . A toothbrush abrasion test of this polymerized hardened substance is also conducted. The depth of abrasion shows abrasion resistance of 6 μm . The degree of lustrousness of the abrasion surface is 60%.

[0062]

Example 16:

100 parts of the silica dispersion solution SM-1 of Reference Example 1, 150 parts of MMA and 0.5 part of BPO are prepared in a 500ml separable flask. A polymerization is conducted with 100 rpm agitation at a 65°C inner temperature under a nitrogen atmosphere. Thirty minutes later the inner temperature is dropped by ice cooling and the polymerization is stopped. By so doing, a partial polymer with 20% by weight of polymerization rate of MMA conversion is obtained. 0.25 part of PBO is dissolved in 50 parts of this partial polymer and dissolved air is removed by decreased pressure. This solution is filled and polymerized in a FRP flask in the same manner as in Reference Example 1 and a hardened

substance is obtained. The total light transparency rate of this polymerized hardened substance is 90%. The bend elastic coefficient is 43,000 kg/cm². A toothbrush abrasion test of this polymerized hardened substance is also conducted. The depth of abrasion is 7μm abrasion resistance. The degree of lustrousness of this abraded surface is 63%. The obtained solution is polymerized and hardened by the same method as in Example 15 and the volume contraction rate is 11.5%.

[0063]

Example 17:

A pre-polymerization is conducted on 100 parts of the silica dispersion solution SM-1 of Reference Example 1; 100 parts of the partial polymer of MMA having 20% by weight of the polymerization rate are mixed. A solution containing 10% by weight of a partial polymer is obtained. After 0.25 part of PBO is dissolved in 50 parts of this partial polymer, dissolved air is removed under decreased pressure. This solution is filled and polymerized in the same manner as in Example 1 and a polymerized hardened substance is obtained. The total light transparency rate of the polymerized hardened substance is 90%. The bend elastic coefficient is 45,000 kg/cm². A toothbrush abrasion test of this polymerized hardened substance is also conducted. The depth of abrasion is 8μm abrasion resistance. The degree of lustrousness of the abraded surface is 60%. The obtained solution is also polymerized and hardened in the same manner as in Example 15 and

the volume contraction rate is measured. The volume contraction rate is 11%.

[0064]

Example 18:

After 0.3 part of 2, 4, 6 - trimethyl benzyl phosphine oxide is dissolved in 30 parts of the silica dispersion solution SM-1 of Reference Example 1, dissolved air is removed. The result is poured into a cell [formed of a gasket and two sheets of reinforced glass (130mm x 130mm) and established so as to reach a thickness of 3mm]. Light radiation for 60 minutes is then conducted by a photopolymerization device [Ushio Denki KK product, 500W super-high pressure mercury lamp]. A polymerized hardened substance is then obtained. A toothbrush abrasion test of the obtained polymerized hardened substance is then conducted. The depth of abrasion is 11um abrasion resistance. The degree of lustrousness of the abraded surface is 53%.

[0065]

Comparative Example 1:

A polymerized hardened substance is obtained by filling and polymerizing in a the same manner as in Example 1 except that 15 parts of MMA and 15 parts of the PMMA particulate F-1 are used. The total light transparency rate of the polymerized hardened substance is 93%. The bend elastic coefficient is 32,500 kg/cm². A toothbrush abrasion test of the polymerized hardened substance is measured. The depth of abrasion is 23um abrasion resistance.

The degree of lustrousness of the abraded surface is 63%.

[0066]

Comparative Example 2:

The same polymerization as in Example 15 is conducted except that 100 parts of MMA are used instead of the silica dispersion solution SM-1. The volume contraction rate in the polymerization is 21.0%.

[0067]

Comparative Example 3:

5.2 parts of trimethyl methoxy silane are added to 60 parts of silica fine powder (average grain diameter 40nm; Nippon Erojiru* kk product, Aeorojiru* OX-50, trade name) and mixed in a mortar. Thereafter, 140 parts of MMA are combined with them and further mixed and stirred in the mortar. A silica dispersion solution is then obtained. This obtained solution has uneven dispersion properties because the fine silica powder is highly coagulated. It is filled and polymerized in FPR a flask in the same manner as in Example 3 except that 15 parts of this silica solution and 15 parts of PMMA granulate F-1 are used. A polymerized hardened substance is obtained. Its total light transparency is 45%. Its bend elastic coefficient is 36,500 kg/cm². A toothbrush abrasion test is conducted. The depth of abrasion is 15um abrasion resistance. The degree of lustrousness of the abraded surface is 51%.

[0068]

[Effect of the Invention]

This invention's dental composite material has the above explained constitution. Therefore, it has excellent transparency, rigidity and abrasion resistance and is extremely useful for dental plate resin, artificial teeth, etc.

Translator's note:

* = phonetic transliteration

Patent Applicant: Mitsubishi Rayon KK